

EFFECTO DEL CICLADO DE POTENCIAL Y TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE CONDUCCIÓN DE FILMS DE POLI-O-AMINOFENOL Y POLIPIRROL

EFFECT OF THE POTENTIAL CYCLING ON OPTICAL AND CONDUCTING PROPERTIES OF POLY-O-AMINOPHENOL AND POLYPYRROLE FILMS

Ricardo I. Tucceri¹, Claudio Falivene², Jorge O. Zerbino¹

(1) Instituto Investigaciones Fisicoquímicas – INIFTA, UNLP, CONICET, CIC,, C.C. 16, Suc. 4, 1900 La Plata - Argentina

(2) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería, FICES, 25 Mayo 384, 5730 Villa Mercedes, San Luis - Argentina

(e-mail: jzerbino@inifta.unlp.edu.ar, rtucce@gmail.com)

Recibido: 16/01/2017 - Evaluado: 08/03/2017 - Aceptado: 06/04/2017

RESUMEN

En películas de poli-o-aminofenol (POAF) y polipirrol (Ppi) se investigan, mediante elipsometría y espectroscopia de impedancia electroquímica, los efectos del ciclado potenciodinámico (CP) y tiempo de almacenamiento (TA) a potencial de circuito abierto en los espesores e índices ópticos y parámetros de transporte de carga. Se observan dos regímenes en el comportamiento tanto de los parámetros ópticos como de conducción: primeramente un aumento en el espesor de la película, seguido por un proceso que aumenta la heterogeneidad del material. Los parámetros de transporte y transferencia de carga también muestran inicialmente un leve decrecimiento en la conducción de la película seguido por un efecto mucho más pronunciado para tiempos más prolongados de CP ó TA. Los valores obtenidos para los índices ópticos son comparados con los predichos por las teorías del medio efectivo. Los parámetros de transporte de carga son interpretados con un adecuado modelo de impedancia.

ABSTRACT

The effect of both potential cycling (PC) and storage time in the supporting electrolyte (ST) on the optical and conducting properties of poly-o-aminophenol (POAP) and polypyrrole (Ppy) films are investigated employing ellipsometry and electrochemical impedance spectroscopy. The existence of two different irreversible regimes is evident for the polymers, POAP and Ppy, as related to their optical and the conducting properties: a film thickness swelling followed by an increase in the heterogeneity. A slight decrease in the charge transport rate followed by a more pronounced effect for longer times during the potential cycling are observed through the conducting parameters. The optical indexes values are compared with those predicted by the effective medium theories. The charge transport parameters obtained in this work are interpreted by employing a suitable impedance model.

Palabras clave: polímeros conductores, impedancia, elipsometría, índices ópticos efectivos

Keywords: conducting polymers, impedance, ellipsometry, effective optical indexes

INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores tienen aplicación en el ámbito de los sensores electroquímicos (Lobo *et al.* 1996; Ortega, 2000; Valdés García *et al.*, 1998; Yano *et al.*, 2001), en microelectrónica (Ganem & Gaber, 2016), electroanalítica (Golabi & Nozad, 2003; Marczevska & Przegalinski, 2013) y en baterías recargables (Mu, 2003; Novak *et al.*, 1997). La velocidad de crecimiento y las propiedades de las películas poliméricas dependen de las condiciones de síntesis empleadas, medio electrolítico, intervalos de potencial, concentración de monómero, etc. (Tucceri *et al.*, 2013; Zerbino *et al.*, 2011). Si bien las propiedades de las películas poliméricas han sido investigadas en numerosas publicaciones, pocos artículos discuten la estabilidad de las mismas con el continuo CP y el TA prolongado a las que son sometidas durante su uso en aplicaciones prácticas (Tucceri, 2015a). Este aspecto es central en el campo de las aplicaciones de materiales electroactivos. Se ha encontrado que la estabilidad de las películas depende de las interacciones entre oligómeros durante la síntesis, de los oligómeros con el sustrato sobre el cual las películas fueron depositadas, del tiempo de inmersión de la película en un determinado electrolito, etc. (Zerbino *et al.*, 2007; Tucceri, 2015b). Varios modelos de impedancia se han empleado para explicar los diagramas de impedancia (Vorotyntsev *et al.*, 1999; Martini *et al.*, 2000; Bisquert, 2002; Smolin *et al.*, 2015). En este trabajo se emplea el modelo de Vorotyntsev y se analiza el efecto del tiempo de CP y del TA a circuito abierto sobre las propiedades ópticas y de conducción de películas de POAF y Ppi depositadas sobre oro.

MATERIALES Y MÉTODOS

El crecimiento de las películas se realiza sobre electrodos de oro pulido. Las películas de poli-o-aminofenol, (POAF) fueron electrodepositadas a partir de soluciones de o-aminofenol (OAF) 1×10^{-3} M + 0.4 M NaClO_4 + 0.1 M de HClO_4 por ciclado del potencial entre -0.1 y 1.0 V a $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ (vs. SCE) y trasladadas al electrolito soporte libre de monómero de modo similar a lo reportado en artículos previos (Tucceri, 2015a; Tucceri, 2015b; Barbero *et al.*, 1987). Las películas de polipirrol (Ppi) se electrodepositaron a partir de soluciones 0.25 M K_2HPO_4 + 0.25 M KH_2PO_4 , pH 6.7, 0.1 M pirrol.

Las películas de POAF, fueron luego cicladas entre -0.2 V < E < 0.5 V (ECS) en el electrolito soporte libre de monómero. Se observa que por continuo ciclado la respuesta i - E se atenúa. Las películas desactivadas fueron luego colocadas en una solución conteniendo el par redox, parabenzoquinona (Q)/hidroquinona (HQ) (0.4 M NaClO_4 + 0.1 M de HClO_4 + 2×10^{-3} M HQ/Q) y se registraron los correspondientes espectros de impedancia al potencial E , -0.2 V < E < 0.0 V (SCE).

Se midió la impedancia para las frecuencias ω , $0.01 \text{ Hz} < \omega < 10 \text{ kHz}$ empleando un equipo PAR 309. Se empleó como electrodo auxiliar una placa de oro de gran área respecto a la del electrodo de trabajo (0.69 cm^2). Los espectros se registraron luego de potentiostatar 30 minutos para alcanzar el estado estacionario y con amplitud de señal de 5 mV pico a pico. En este artículo los espectros fueron validados empleando las transformadas de Kramers-Kronig e interpretados según (Vorotyntsev *et al.* 1999). La posibilidad de transferencia electrónica sobre la superficie de la película a través del par redox electroactivo presente en solución permite un flujo de electrones estacionario en la interface polímero/ solución. El modelo supone que los componentes del par redox en la solución externa no se incorporan a la película polimérica y conduce a la ecuación general (1):

$$Z_{m/film/es} = R_{m/f} + R_f + R_s + \left[Z_e^{f/s} \cdot R_i^{f/s} + W_f \cdot Z_{12}^m \right] \cdot (Z_e^{f/s} + R_i^{f/s} + 2 \cdot W_f \cdot \coth 2\nu)^{-1} \quad (1)$$

donde:

$$Z_{12}^m = Z_e^{f/s} \cdot [\coth \nu + (t_e - t_i)^2 \cdot \tanh \nu] + R_i^{f/s} \cdot 4 \cdot t_i^2 \cdot \tanh \nu + W_f \cdot 4 \cdot t_i^2 \quad (2)$$

En las Ecs. (1) y (2), $v = [j\omega d^2/4D]^{1/2}$ es un parámetro adimensional función de la frecuencia ω , d , el espesor del polímero, D el coeficiente de difusión binario (electrón-ion), y t_i , t_e los números de transporte para aniones y electrones. Se define $D = 2D_i D_e (D_i + D_e)^{-1}$ y $t_i = 2D_i \cdot (D_i + D_e)^{-1}$, $t_e = 2D_e \cdot (D_i + D_e)^{-1}$. Donde D_e y D_i son los coeficientes de difusión para electrones e iones. La impedancia de Warburg para el transporte ion-electrón dentro de la película polimérica es $W_f = v/j\omega d C_p = \partial R_f / v$; $\partial R_f = d/4DC_p$ la amplitud de la impedancia de Warburg y C_p la capacidad redox por unidad de volumen. $\partial R_f = d/\kappa$ es la resistencia de la película a alta frecuencia, R_s la resistencia de la solución electrolítica, κ la conductividad a alta frecuencia de la película, $R_{m/f}$ la resistencia interfacial metal/ película para la transferencia electrónica y $R_i^{f/s}$ la resistencia interfacial película/solución para la transferencia iónica. $Z_e^{f/s} = (R_e^{f/s} + W_s)$ es la impedancia electrónica, $R_e^{f/s}$ la resistencia interfacial para la transferencia electrónica película solución y W_s la impedancia convectiva de las especies redox en solución, la cual contiene las concentraciones de las especies redox en el seno de la solución, C_{ox} , C_{red} , y sus respectivos coeficientes de difusión D_{ox} , D_{red} . W_s también contiene el espesor δ de la capa de difusión de Nernst. Se define $R_e^{f/s} = (RTnF^2 k C_{red})^{-1}$, donde k es la constante de velocidad de reacción entre la película y las formas activas Ox y Red de la cupla redox en solución. La difusión de las especies redox desde el seno de la solución a la interface película/solución puede ser considerada estacionaria a través del espesor δ , y se expresa en cm, $\delta = 4.98 D_{ox,red}^{1/3} \eta^{1/6} \Omega^{-1/2}$, donde η es la viscosidad cinemática de la solución y Ω la velocidad de rotación del electrodo. El modelo también contempla la impedancia del polímero en ausencia de una cupla redox en solución (electrolito soporte inactivo) considerando en la Ec. 1: $Z_e^{f/s} \rightarrow \infty$.

Las medidas elipsométricas fueron realizadas utilizando un elipsómetro Rudoph Research tipo 43702-200 E. Se midieron los ángulos elipsométricos Δ y ψ de la luz polarizada reflejada por las películas "in situ" en la celda electroquímica y con luz incidente a varias longitudes de onda λ_i entre 450 nm y 580 nm. Δ corresponde a la diferencia de fase y ψ a la relación de intensidades de las componentes de polarización paralela y perpendicular de la luz, respecto al plano de incidencia. Se asume un modelo de película homogénea, de índices ópticos constantes (Toranzos *et al.*, 2014), cuya validez, como primera aproximación, se evalúa mediante la función error F , ajustando gran cantidad de datos Δ y ψ medidos a distintas λ_i . Se calculan los índices ópticos n , k y el espesor d minimizando la función F , es decir la diferencia entre los valores Δ y ψ medidos y los calculados para los diferentes n_i , k y d , siendo $F = \sum (\Delta_j^{ex} - \Delta_j^{te})^2 + (\psi_j^{ex} - \psi_j^{te})^2$.

RESULTADOS

La Fig. 1, muestra la evolución de las curvas $i-E$ con el tiempo de ciclado de potencial para una película de POAF. La desactivación se evidencia por la atenuación de los registros $i-E$ con el tiempo de ciclado. El grado de desactivación se define como $\theta = 1 - Q_\tau / Q_{\tau=0}$, donde $Q_{\tau=0}$ es la carga correspondiente de la película recién sintetizada (2.8 mC cm^{-2}) y Q_τ es la carga después de haber ciclado el tiempo, τ . A medida que aumenta el número de ciclos potenciodinámicos Q_τ decrece y θ aumenta.

La Fig. 2a, muestra las dependencias de las resistencias de la transferencia electrónica en la interface metal/polímero, $R_{m/f}$ y de la transferencia iónica en la interface película/solución R_i , con el grado de desactivación θ . La Fig. 2b muestra la dependencia de los coeficientes de difusión para el transporte electrónico, D_e , e iónico, D_i , con θ . Estos parámetros fueron calculados aplicando la Ec. 1 en los espectros de impedancia obtenidos para POAF en presencia del par redox Q/HQ.

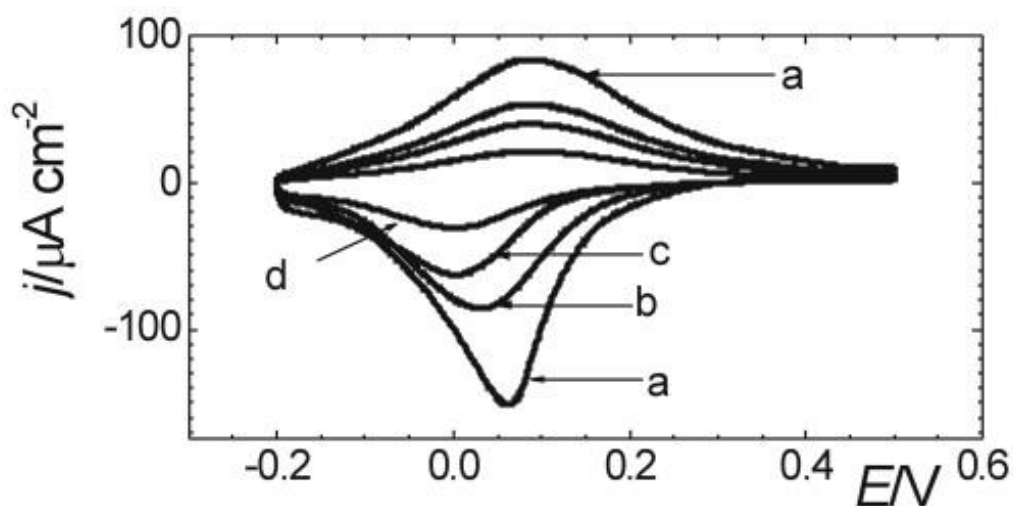


Fig. 1: Variación $j-E$ para POAF con el número de ciclos, cs ; a) $\theta = 0$ (hasta 500 cs .); b) $\theta = 0.39$ (1000 cs .); c) $\theta = 0.62$ (2000 cs .); d) $\theta = 0.77$ (4000 cs .); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ en $0.4 \text{ M NaClO}_4 + 0.1 \text{ M de HClO}_4$.

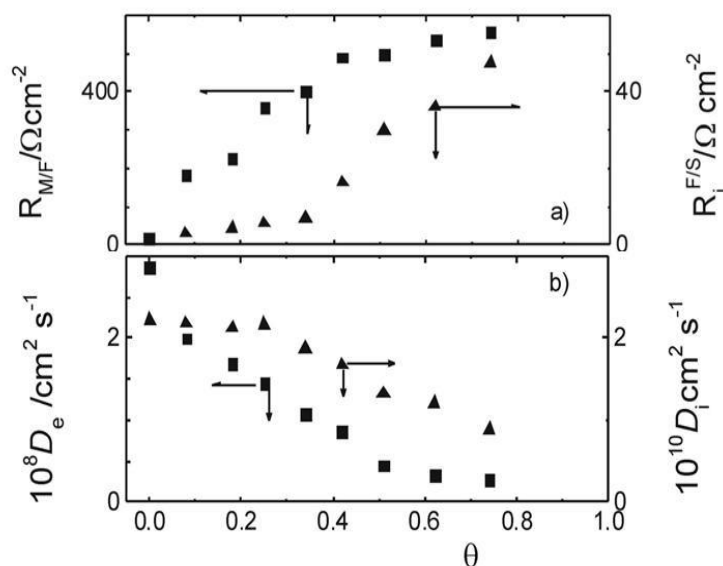


Fig. 2: Dependencia con θ de: a) R_{MF} , R_i y b) D_e y D_i .

La Fig. 3a, muestra la variación de Δ y ψ para una película de Ppi obtenida por anodización durante 1 min a 1.4 V en buffer fosfato (pH 6.7, 0.1 M pyrrol). Los puntos a, b, c, corresponden a 0.7 V, circuito abierto $E_{oc} = 0.3 \text{ V}$, y 0.7 V durante un ciclado lento con esperas de 4 min a potenciales de -0.1, 0.1, E_{oc} , 0.5 y 0.7 V. Puntos d, e, f, g, h, i, j corresponden a potenciales sucesivos de E_{oc} , 0.1, E_{oc} , -0.1, 0.7, E_{oc} , y -0.1 V.

Durante el primer ciclo se observa una disminución en ψ por catodización; durante el segundo ciclo hay un progresivo aumento en ψ . Luego de 16 hs a E_{oc} se observan los puntos k, l, m, n, o para -0.1, 0.1, E_{oc} , 0.5, y 0.7 V. El gráfico incluye las curvas teóricas para 0.7 V primer ciclo, para E_{oc} primer ciclo y luego de 16 hs a E_{oc} .

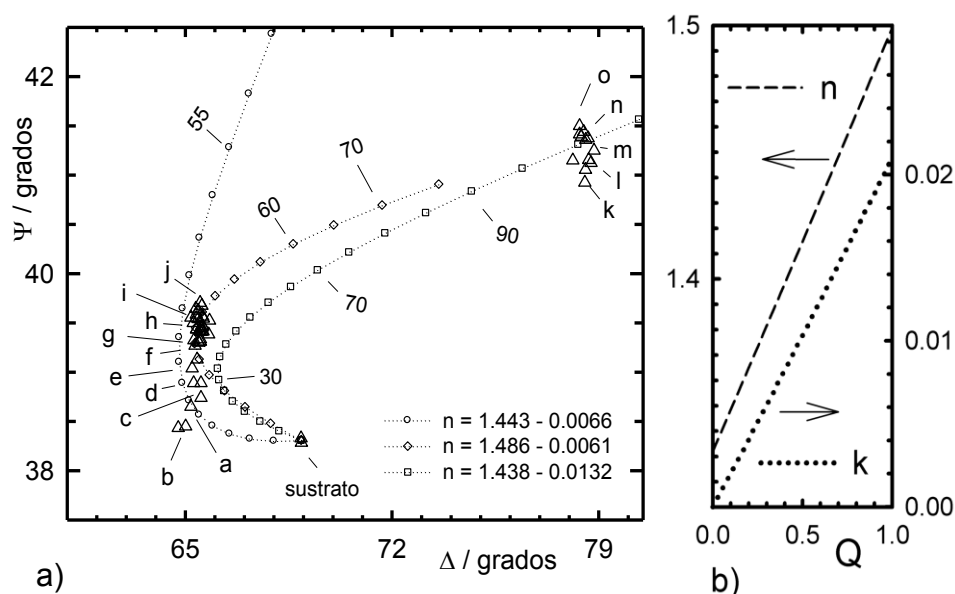


Fig. 3: a) Variación Δ y ψ para Ppi. Puntos a - j durante dos ciclos entre -0.1 V y 0.7 V. Puntos k - o, luego de 16 hs a E_{oc} . b) Valores de n , k efectivos vs. la fracción volumétrica Q .

DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra la gran estabilidad redox de POAF hasta 500 ciclos por ciclado en el intervalo $-0.2 \text{ V} < E < 0.2 \text{ V}$ (vs. SCE), pH 1.0. Sin embargo, θ disminuye luego de prolongado ciclado de potencial (Fig. 1). En el caso de potenciostatación a circuito abierto el polímero comienza la desactivación luego de 31 h (Tucceri, 2015a; 2015b).

La desactivación de los materiales electroactivos (POAF) se interpreta considerando que sitios redox activos en el polímero recién sintetizado, se transforman en sitios inactivos, ya sea por el ciclado continuo ó prolongada potenciostatación. En los polímeros conductores se acepta como mecanismo de transporte electrónico el "hopping" electrónico. En este sentido, el coeficiente de difusión electrónico D_e , se expresa en términos de la distancia media entre sitios redox activos adyacentes y de k_0 la constante de velocidad para la transferencia electrónica. En este mecanismo, se postula un decrecimiento de k_0 con el incremento de la distancia de "hopping", a (Chidsey & Murray, 1986). También puede ocurrir que el transporte iónico controle parcialmente el proceso de transporte de carga global y se postula que iones que entran y salen fácilmente de la red polimérica durante los ciclos redox electroactivos, pueden quedar anclados profundamente dentro de la matriz polimérica luego de la desactivación del material (Carbone *et al.*, 2015).

Desde el punto de vista de la conductividad, la desactivación del polímero se manifiesta en el incremento de las resistencias mostrado en la Fig. 2a y el decrecimiento de los coeficientes de difusión D_i y D_e , Fig. 2b. El decrecimiento de D_e , como ya se indicó, puede interpretarse por un aumento de la distancia de "hopping" electrónico al aumentar la distancia entre sitios redox activos. Si bien el transporte electrónico puede controlar el proceso global de transporte de carga en el estado oxidado del polímero facilitando el transporte iónico ($D_e < D_i$), a los potenciales catódicos ($-0.2 \text{ V} < E < 0.2 \text{ V}$) donde realizamos las medidas de impedancia, es posible que el transporte iónico controle el proceso global de transporte de carga ($D_i < D_e$). Particularmente en el caso del POAF se ha reportado que en el intervalo de potenciales E , $-0.2 \text{ V} < E < -0.2 \text{ V}$ (ECS), el transporte iónico está representado por el movimiento del protón (Salavagione *et al.*, 2005). Así, como se aprecia en la Fig. 2 (b), D_i es casi dos órdenes de magnitud menor que D_e , lo que indica que el transporte del protón dentro del

polímero controla el transporte de carga total. Algunos autores han propuesto también la existencia de dos tipos de protones dentro del polímero, uno "móvil" y otro "ligado" (Levin *et al.*, 2005). El "ligado" se refiere al protón unido a los átomos de nitrógeno en el POAF y que no contribuye a la conductividad del polímero, mientras el "móvil" refiere a los que contribuyen a la conductividad. Así, el punto de inflexión en la dependencia de D_i con el grado de desactivación θ , puede deberse a una mayor conversión de protones móviles en ligados a determinado valor de θ ; ésto también se infiere a través de las medidas ópticas como debido a un más rápido aumento de la heterogeneidad ó segregación de fases del material polimérico.

La desactivación se explica por cambios en la conformación estérica de las cadenas que aumenta la distancia de "hopping". Actualmente se están realizando investigaciones tendientes a determinar si también ocurren cambios en la estructura química del POAF cuando el material se desactiva (Pesetti *et al.*, 2013).

Datos elipsométricos también muestran para el POAF gran reversibilidad y aumento del espesor y disminución del índice k en la reducción catódica (Tabla 1). Para películas más gruesas el efecto electrocrómico es menor indicando que poseen menor conductividad y parcial superación del límite de percolación de la membrana (Barbero *et al.*, 1987). En películas de Ppi a pH 1.0 se observa gran reversibilidad y aumento del espesor por catodización, con cambio de espesores algo mayores que para POAP, $d_{cat} \approx 550 > d_{an} \approx 460$ nm (Christensen & Hamnett, 1991).

La Fig. 3a muestra a pH 6.7 que ya los primeros ciclos en Ppi poseen irreversibilidad parcial. El catodizado aumenta el espesor pero a la vez se produce un leve aumento irreversible del espesor en los primeros ciclos para potenciales equivalentes. Probablemente al aumentar el pH la menor conductividad del polímero produce un aumento progresivo irreversible más rápido del espesor, que se manifiesta como un aumento en el ángulo ψ . Luego de 16 hs a circuito abierto se observa un franco aumento de espesor, persistiendo siempre también el efecto del potencial en cada ciclo es decir el aumento reversible del espesor por catodización (Fig. 3, puntos k, l, m, n, o).

Tabla 1: Valores de índices ópticos (n_{ef} y k_{ef}) y espesor (d) calculados al potencial E .

E (mV)	n_{ef}	k_{ef}	d (nm)	Tiempo (m)	
700	1.64	0.1350	500	10	POAP pH 1.0
-100	1.65	0.0100	520	10	
700	1.443	0.066	270	0	Ppy pH 6.7
-100	1.486	0.0060	384	4	
350	1.486	0.0060	301	12	
700	1.463	0.0360	341	20	
-100	1.491	0.0320	428	44	
700	1.483	0.0290	418	60	
350	1.499	0.0210	377	68	
350	1.438	0.0132	1005	960	

La tabla 1 muestra los valores de los índices n , k y el espesor d , calculados ajustando los valores de Δ y ψ medidos a $\lambda = 450$ y 546 nm. También se observa luego de 16 hs que en la membrana se produce un significativo aumento del índice k . Para materiales compuestos, con fracciones volumétricas polímero/electrolito de dimensión relativamente pequeñas respecto de λ , la teoría del medio efectivo de Bruggeman (Vela *et al.*, 1993) predice índices ópticos efectivos n_{ef} y k_{ef} (Fig. 3b). Un aumento de 100 % en el espesor debiera

corresponder a una disminución de 50% en k_{ef} y un valor de n_{ef} dado por el promedio entre el n del polímero para $Q = 100\%$ y $n = 1.332$ correspondiente al electrolito libre de polímero, $Q = 0$ (Fig. 3b). Mayores valores de k_{ef} indican un efecto de "scattering" múltiple de la luz debido al aumento de tamaño de las fases polímero y/o electrolito, cuando sus dimensiones son del orden de λ (Seré *et al.*, 2016), es decir la aparición de una mayor heterogeneidad del material ó segregación de fases.

Considerando cualitativamente la acción de los dos mecanismos: incremento progresivo del espesor con el tiempo y luego la fragmentación ó aumento de la heterogeneidad del compuesto polímero/electrolito, el cambio en las resistencias $R_{m/fi}$, R_i y en los coeficientes de difusión D_i , D_{ex} con el aumento de θ indica un cambio de estructura a partir de $\theta = 0.4$ a pH 1, correspondiente al inicio de la fragmentación del material. Éste además experimenta un continuo y progresivo aumento del espesor en la región $0 < \theta < 1$.

La desactivación de películas de POAF depositadas sobre láminas de oro también fueron analizadas mediante la medida de la resistencia superficial y muestran aumento de la resistencia del sustrato de oro con la disminución de θ (Tucceri, 2015a; Tucceri, 2015b). Este aumento de resistencia también puede explicarse por la fragmentación de la película de POAF que provoca una mayor dispersión de los electrones de conducción dentro del metal cuando inciden sobre la interface metal/ POAF al aumentar la heterogeneidad de la película del polímero.

CONCLUSIONES

La técnicas de impedancia y elipsometría permiten interpretar el grado de desactivación de películas de POAF y Ppi durante el ciclado de potencial y tiempos prolongados de inmersión en el electrolito en términos de dos procesos consecutivos: el progresivo aumento irreversible del espesor y el posterior aumento de la heterogeneidad del material polimérico. Estos mecanismos tienen una cinética muy lenta en medio ácido y aumentan considerablemente al aumentar el pH. Ellos se suman al fenómeno reversible de la disminución del espesor que ocurre durante la electroreducción del polímero y se aceleran con el continuo ciclado.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CIC, y a la Universidad Nacional de La Plata, UNLP, por el apoyo brindado en la realización de estas investigaciones. J.O.Z. es miembro de la Carrera del Investigador de la CIC. R.I.T agradece a la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y al CONICET.

REFERENCIAS

1. Barbero, C., Zerbino, J.O., Sereno, L. & Posadas, D. (1987). Optical properties of electropolymerized orthoaminophenol. *Electrochim. Acta*, 32 (4), 693-697.
2. Bisquert, J. (2002). Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *J. Phys. Chem., B*, 106, 325-333.
3. Carbone, M.E.; Ciriello, R.; Granafel, S., Guerrieri, A. & Salvi, A.M. (2015). EQCM and XPS investigations on the redox switching of conducting poly(o-aminophenol) film electrosynthesized onto Pt substrates. *Electrochim. Acta*, 176, 926-940.
4. Chidsey, Ch.F.D & Murray, R.W. (1986). Redox capacity and direct current electron conductivity in electroactive materials. *J. Phys. Chem.*, 90, 1479-1484.
5. Christensen, P.A. & Hamnett, A. (1991). In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochim. Acta*, 36 (8), 1263-1286.

6. Ganem, M.A. & Gaber, E. (2016). Development of conducting poly(o-aminophenol) and its capacitance behavior. *Int. J. of Electrochem. Sci.*, 11, 9987-9997.
7. Golabi, S.M. & Nozad, A. (2003). Electrocatalytic oxidation of methanol at lower potentials on glassy carbon electrodes modified by platinum alloys incorporated in poly(o-aminophenol) film. *Electroanalysis*, 15, 278-286.
8. Levin, O., Kondratiev, V. & Malev, V. (2005). Charge transfer processes at poly-o-phenylenediamine and poly-o-aminophenol films. *Electrochim. Acta.*, 50, 1573-1585.
9. Lobo, M.J., Miranda, A.J., López-Fonseca, J.M. & Tuñón, P. (1996). Electrocatalytic detection of nicotinamide coenzymes by poly(o-aminophenol) and poly(o-phenylenediamine)-modified carbon paste electrode. *Anal. Chim. Acta*, 325, 32-42.
10. Marczewska, B. & Przegalinski, M. (2013). Electrode processes of selected redox active substances on poly(o-aminophenol) film electrode. *Central European Journal of Chemistry*, 11, 189-199.
11. Martini, M., Matencio, T., Alonso-Vante, M. & De Paoli, M.A. (2000). Electrochemical impedance spectroscopy of dodecylsulphate doped polypyrrole films in the dark and under illumination. *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 50-58.
12. Mu, S. (2003). Rechargeable batteries based on poly(aniline-co-o-aminophenol) and the protonation of the co-polymer. *Synthetic Metals*, 143, 269-275.
13. Novak, P., Muller, K., Santhanam, K.S.V. & Hass, O. (1997). Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 97, 207-281.
14. Ortega, J.M. (2000). Conducting potential range of poly(o-aminophenol). *Thin Solid Films*, 371, 28-35.
15. Pesetti, L., Abaca, C.R., Falivene, C., Zerbino, J.O. & Sustersic, M.G. (2013). Inhibition of ascorbic acid electrooxidation on gold by overoxidized polypyrrol. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4 (2), 31-36.
16. Salavagione, H.J., Arias-Padilla, J., Pérez, J.M., Vázquez, J.L., Morallón, E., Miras, M.C., *et al.* (2005). Study of the redox mechanism of poly(o-aminophenol) using in-situ techniques: evidence of two redox processes. *J. Electroanal Chem.*, 576, 139-145.
17. Seré, P.R., Zerbino, J.O., Maltz, A., Deya, C., Elsner, C.I. & Di Sarli A.R. (2016). Study of Silane layers grown on Steel and characterized using Ellipsometry at different Wavelengths and Incidence angles. *ChemXpress*, 9, 109-118.
18. Smolin, Y.Y., Nejati, S., Bavarian, M., Lee, D., Lau, K.K.S. & Soroush, M. (2015). Effect of polymer chemistry on polymer-electrolyte dye synthesized solar cell performance: a theoretical and experimental investigation. *J. of Power Source*, 274, 156-164.
19. Toranzos, V., Zerbino, J.O., Maltz, A. & Ortiz, G. (2014). Estudio elipsométrico de películas semitransparentes de plata depositadas sobre vidrio. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(4), 67-75.
20. Tucceri, R., Arnal, P.M. & Scian, A.N. (2013). Poly(o-aminophenol) film electrodes. Synthesis and characterization. Formation mechanisms. A review article. *Canadian Journal of Chemistry*, 91, 91-112.
21. Tucceri, R. (2015a). Deactivation of poly(o-aminophenol) film electrodes by storage without use in the supporting electrolyte solution and its comparison with other deactivation processes. *J. of Electroanal. Chem.*, 739, 58-65.

22. Tucceri, R. (2015b). Deactivation of poly(o-aminophenol) film electrodes by storage without use in the supporting electrolyte solution and its comparison with other deactivation processes. A study employing EIS. *J. of Applied Electrochemistry*, 45, 1123-1132.
23. Valdés García, M.A., Tuñón Blanco, P. & Ivaska, A. (1998). A poly(o-aminophenol) modified electrode as an amperometric hydrogen peroxide biosensor. *Electrochim. Acta*, 23, 3533-3539.
24. Vela, M.E., Zerbino, J.O. & Arvia, A.J. (1993). Ellipsometric study of hydrous gold oxide layers and gold surfaces resulting from their electroreduction. *Thin Solid Films*, 233, 82-85.
25. Vorotyntsev, M.A., Deslouis, C., Musiani, M.M., Tribollet, B. & Aoki, K. (1999). Transport across an electroactive polymer film in contact with media allowing both ionic and electronic interfacial exchange. *Electrochim. Acta*, 44, 2105-2115.
26. Yano, J., Kawakami, H., Yamasaki, S. & Kanno, Y. (2001). Cation capture ability and the potential response of poly(o-aminophenol) film electrode to dissolved ferric ions. *J. Electrochem. Soc.*, 148, E61-E65.
27. Zerbino, J.O., Pesetti, L. & Sustersic, M.G. (2007). Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrole films in solutions containing ascorbic acid. *J. Mol. Liquids*, 131-132, 185-189.
28. Zerbino, J.O., Sustersic, M.G., Falivene, C., Avaca, N. & Maltz, A. (2011). Electrochromism and Swelling of Polypyrrole Membranes: An Electrochemical and Ellipsometric Study. *Int. J. Electrochem.*, 2011, Article ID 379253, 1-11. DOI:10.4061/2011/379253.

